

540,002

2)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年7月22日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/060803 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 33/18, 四日市市 三田町 3 番地 日本アエロジル株式会社 四日市工場内 Mie (JP).  
C08K 3/36, C09J 11/04, C09D 5/03, 7/12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016807 (74) 代理人: 千葉 博史 (CHIBA, Hiroshi); 〒103-0024 東京都中央区日本橋小舟町 1 5 番 1 7 号 日本橋協栄ビル 7 階 千葉国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-379842  
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本アエロジル株式会社 (NIPPON AEROSIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0913 東京都新宿区西新宿 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石橋 成泰 (ISHIBASHI, Naruyasu) [JP/JP]; 〒510-0841 三重県四日市市 三田町 3 番地 日本アエロジル株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 斉藤 力雄 (SAITHO, Rikio) [JP/JP]; 〒510-0841 三重県四日市市 三田町 3 番地 日本アエロジル株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 柴崎 武義 (SHIBASAKI, Takeyoshi) [JP/JP]; 〒510-0841 三重県
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HIGHLY DISPERSIBLE, FINE, HYDROPHOBIC SILICA POWDER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 高分散性疎水性シリカ微粉末とその製造方法

(57) Abstract: A highly dispersible, fine, hydrophobic silica powder which has a degree of hydrophobizing of 50% or higher and a frictional electrification amount of  $-500 \mu\text{C/g}$  or larger and in which the percentage of decomposition of the organic groups on the powder surface is 15% or lower. Preferably, a 5% alcohol dispersion of the powder has a transmittance of 40% or higher and the specific surface area of the powder is  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  or larger. The highly dispersible, fine, hydrophobic silica powder can be obtained through a hydrophobizing treatment in which a hydrophobizing agent comprising a volatile organosilicon compound is mixed in a gaseous state with fine silica particles in a fluidized bed reaction vessel and the gas flow rate during the mixing is regulated to  $5.0 \text{ cm/sec}$  or higher.

(57) 要約: 疎水化度 50% 以上、摩擦帯電量  $-500 \mu\text{C/g}$  より大きく、粉体表面の有機基の分解率 15% 以下であって、好ましくは 5% アルコール分散液の透過率 40% 以上、比表面積  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の疎水化された微細なシリカ微粉末にすることによって高分散性疎水性シリカ微粉末を得ることができ、この高分散性疎水性シリカ微粉末は、疎水化処理の際に、流動床型反応槽内で揮発性の有機硅素化合物からなる疎水化剤をガス状でシリカ微粉末と混合し、その混合時のガス流速を  $5.0 \text{ cm/sec}$  以上に調整することによって得ることができる。

WO 2004/060803 A1

## 明 細 書

高分散性疎水性シリカ微粉末とその製造方法。

## 5 技術分野

本発明は、高分散性疎水性シリカ微粉末とその製造方法に関する。本発明の高分散性疎水性シリカ微粉末は、接着剤や塗料などの樹脂の粘度調整用充填剤、または天然ゴムや合成ゴムおよびエンジニアプラスチックなどの補強性充填剤、またはポリエチレンやポリエステルなどのフィルムのブロッキング防止用の充填剤または電子写真用トナー  
10 や粉体塗料などの流動性改善剤として好適である。

## 背景技術

シリカ粉末は、その用途に応じてシランカップリング剤やポリマーなど表面改質処理剤により表面改質され、その粉末表面の水酸基を化学的に変換することによって多機能  
15 な特性を付与することが知られている。例えば、粉末表面の水酸基によって通常は親水性を示すシリカ粉末を適当なカップリング剤やポリマーを用いて疎水性に変換することが行われている。具体的には、有機ハロシランで疎水化处理された疎水性シリカが従来から公知であり、例えば西独特許第63784号明細書にも記載されている。

疎水化されたシリカ微粉末は樹脂の充填剤や補強材、あるいは樹脂粉末の流動化剤など  
20 くに用いられる。この疎水化处理によって、シリカ微粉末を樹脂、例えばシリコーン樹脂やエポキシ樹脂などに添加する場合にその分散性を向上し、また硬化物の機械強度を

向上することができる。さらに、樹脂粉末の流動性を向上させることや水分の吸着を妨げるなどの効果が得られる。特に比表面積の大きい微細なシリカ粉末は平均一次粒子径が小さいことから、樹脂粉末の流動性の向上に効果的であり、また樹脂やゴム、プラスチックの充填剤として高い補強効果が得られることが知られている。また透明な樹脂などの場合は、その透明性においても高い透過率を示すことが知られている。

従来の疎水性シリカ粉末は、比表面積が比較的小さく、具体的には  $200\text{ m}^2/\text{g}$  以下のものは均質な疎水性を有するものが得られるが、 $200\text{ m}^2/\text{g}$  以上の高比表面積を有する微細なシリカ粉末を疎水化处理したものは概ね疎水化度および処理の均一性が低いと云う問題がある。この場合、処理効果を高めるために疎水化剤の処理量を増加しても、高比表面積のシリカ微粉末は凝集が強いために均一な疎水性シリカ粉末を得ることができない。そこで、流動槽内のガス速度を  $1.4 \sim 3.0\text{ cm/sec}$  の範囲に制限して流動状態とシリカの飛散を抑え、処理程度を低下させずに処理剤量を少なくすることが提案されている（特開2001-261327）。しかし、このシリカ粉末は比表面積  $130\text{ m}^2/\text{g}$  程度のものであり、本発明が問題にする微細な高比表面積のシリカ微粉末ではない。

また、処理効率を高めるために反応温度などを上げると、処理剤あるいはシリカ粉末表面の有機基が分解する問題がある。シリカ粉末表面の有機基が分解されると、単に疎水性に悪影響するだけでなく疎水性シリカ粉末の特性に大きな影響を与える。例えば、摩擦帯電量は鉄粉との表面接触によって得られるが、粉末表面の有機基が分解すると目的の摩擦帯電性を得ることが出来ない。また粉末表面の有機基が分解すると、生成した炭素によってシリカ微粉末が黄ばみなどに着色することがある。このような着色はシリコン樹脂やアクリル樹脂などにシリカ粉末を添加したときに外観を損ねる。さらに生

成した炭素の導電性のためにシリカ粉末の帯電性が低下する。従って、トナーや粉体塗料などの外添剤として用いる場合には電氣的な特性(帯電性)を損ねることになる。

一方、反応温度を高くせずに反応時間すなわち滞留時間を長くすると生産性が低下する。また、流動床型反応槽を用いた場合には、滞留時間を長くするとシリカ粉末が凝集し易く、分散性が低下して摩擦帯電量にも悪影響を及ぼす。さらに分散性が低下するために、樹脂に混練した際の透明性も損なうこととなる。

#### 発明の開示

本発明は、このような微細なシリカ粉末の疎水化処理における上記問題を解決したものであり、高比表面積を有する微細な粉末でありながら分散性に優れた疎水性シリカ微粉末を提供する。

本発明は以下の構成からなる高分酸性疎水性シリカ微粉末とその製造方法に関する。

(1) 疎水化された微細なシリカ粉体であって、疎水化度が50%以上、鉄粉に対する摩擦帯電量が $-500\mu\text{C/g}$ より大きく、粉体表面の有機基の分解率が15%以下であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末。

(2) 5%アルコール分散液の透過率が40%以上である上記(1)の高分散性疎水性シリカ微粉末。

(3) BET比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上であって、残存塩酸量が100ppm以下の気相法で合成された微細なシリカ粉体を疎水化してなる上記(1)または(2)の高分散性疎水性シリカ微粉末。

(5) 上記(1)～(3)の何れかに記載する高分散性疎水性シリカ微粉末を製造する方法で

あって、疎水化処理の際に、流動床型反応槽内で揮発性の有機珪素化合物からなる疎水化剤がガス状でシリカ微粉末と混合され、その混合時のガス流速が5.0 cm/sec以上であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末の製造方法。

(6) 上記(1)～(3)の何れかに記載する高分散性疎水性シリカ微粉末を製造する方法であって、疎水化処理の際に、流動床型反応槽内のガス流動速度が3.0 cm/sec以上であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末の製造方法。

〔発明の具体的な説明〕

本発明のシリカ微粉末は、疎水化された微細なシリカ粉体であって、疎水化度が50%以上、鉄粉に対する摩擦帯電量が $-500 \mu\text{C/g}$ より大きく、粉体表面の有機基の分解率が15%以下であり、好ましくは5%アルコール分散液の透過率が40%以上である高分散性の疎水性シリカ微粉末である。

本発明の上記シリカ微粉末は気相法または乾式法で合成された微細なシリカ粉体を原料として得ることができる。この原料のシリカ粉末はBET比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細な粉末を用いることができる。例えば、ケイ素ハロゲン化合物の火炎加水分解により生成された比表面積が窒素吸着法(BET法)で $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満のいわゆるヒュームドシリカ(商品名:AEROSIL200、300、380、380S、日本アエロジル社製品)が用いられる。

本発明のシリカ微粉末には残存塩酸量が100 ppm以下に脱塩酸されたものが用いられる。残留塩酸濃度がこれより高いシリカ微粉末を使用すると粉末表面に吸着されている塩酸によって、有機珪素化合物の疎水化剤と混合した際に、有機珪素化合物の吸着効率が低く、結果的には処理度を低下させてしまう。比表面積が低いシリカ微粉末ではこ

の影響が少ないが、高比表面積のシリカ微粉末ではこの影響が大きい。

本発明のシリカ微粉末の疎水化処理に用いる有機珪素化合物は揮発性のものであれば良い。有機ハロシラン、有機シロキサンなどを用いることができる。このうちシリカに対する反応性の観点より、有機ハロシランでは一般的なジメチルジクロロシランが安価であり好適である。また有機シロキサンの場合には一般的なオクタメチルシクロテトラシロキサンなどが一般的である。

疎水化処理の反応装置としては流動床型反応槽が適当である。この反応槽内のガス流動速度は3.0 cm/sec以上であることが好ましい。ガス流動速度がこれより低いと流動状態が不安定になり、シリカ微粒子が再凝集する場合があります、所期の高分散性が得られない。この傾向は高比表面積のシリカ粉末を使用する場合に顕著に表れる。ガス流動速度は3.5 m/sec以上がさらに好ましい。

疎水化剤の有機珪素化合物は加熱してガス化し、ガス状態でキャリアーの不活性ガスと共に原料シリカと混合される。キャリアーの不活性ガスはコストの点で窒素ガスが適当である。この混合の際、ガス化した疎水化剤はインジェクターなどによって流動層内に導入すると良い。このガス速度は不活性ガスの圧力と量、およびインジェクター内の射出ノズルの径などに応じて調整される。これらのパラメータを調整して疎水化剤のガス速度をコントロールする。ガス速度は5.0 cm/sec以上が好ましい。この高いガス速度でガス状の疎水化剤を導入することによって、シリカ粉末の凝集をほぐすことができる。疎水化剤を導入するガス速度がこれより低いと、シリカ粉末の凝集をほぐすことが困難であり、疎水性シリカ粉末の分散性が低下する。また、シリカ粉末の凝集をさらにほぐして分散状態を向上させるには、シリカ粉末と有機珪素化合物の疎水化剤とを混合

した後に粉砕機に導入しても良い。粉砕機としては気流粉砕機（ジェットミル）や高速回転式粉砕機などを用いることができる。

疎水化処理の反応温度は450℃～600℃が適当であり、さらに430～550℃が好ましい。反応温度がこれより低いと反応率が低下する。また反応温度がこれより高いとシリカ粉末表面の有機基が分解する。なお、酸素濃度が低いほうがコスト面で有利である。不活性ガスを多量に吹き込むことによって必然的に流動槽内の酸素濃度は低くなる。

以上のように製造条件を調整することによって、BET比表面積が200m<sup>2</sup>/g以上の微細なシリカ粉末について、疎水化度50%以上、摩擦帯電量が-500μC/gより大きく、粉体表面の有機基の分解率が15%以下であり、5%アルコール分散液の透過率が40%以上である高分散性疎水性シリカ微粉末を得ることができる。

本発明の疎水性シリカ微粉末は、疎水化度50%以上の高い疎水性を有しながら、粉体表面の有機基の分解率が15%以下に抑制されているので、摩擦帯電量が-500μC/gより大きい高い摩擦帯電量を得ることができる。また、シリカ微粉末が着色せず、これをシリコン樹脂やアクリル樹脂などに添加したときに外観を損ねることがない。さらに、本発明の疎水性シリカ微粉末は分散性に優れており、5%アルコール液に本発明のシリカ微粉末を分散させた液について、40%以上の透過率を得ることができる。

#### [発明の効果]

本発明の疎水性シリカ微粉末は高比表面積を有する微細な粉末でありながら、粉末表面の有機基分解率が低く、分散性に優れた疎水性シリカ微粉末である。従って、本発明の高分散性疎水性シリカ微粉末は、接着剤や塗料などの粘度調整用充填剤、天然ゴムや

合成ゴムおよびエンジニアプラスチックなどの補強性充填剤、樹脂フィルムのプロッ  
キング防止用充填剤、電子写真用トナーや粉体塗料などの流動性改善剤として好適であ  
る。

## 5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例および比較例によって具体的に示す。なお、シリカ粉末表面の  
有機基分解率、アルコール分散液の透過率は次のようにして測定した。

[有機基分解率]：疎水化処理シリカ微粉末をエチルシリケート中で水酸化カリウム  
あるいは水酸化ナトリウムの存在下で、表面の有機基をアルカリで加熱分解する。分解  
10 された有機基はエチルシリケートと反応して対応するエトキシシランになる。具体的  
にはジメチルジエトキシシランおよびメチルトリエトキシシランになる。この生成物をガ  
スクロマトグラフィーにより定量分析することによって各種エトキシシランの比率を測  
定し、これに基づいてシリカ粉末表面の有機基分解率を求める。

[アルコール分散液の透過率]：シリカ粉末 5 g、イソプロピルアルコール 100 g  
15 を混合して湿潤した後、超音波分散機で 300W、3 分間分散した後、石英セル(容量 1  
cm)に入れて分光光度計により波長 700nm の透過率を測定する。

### [実施例 1]

気相法で製造された比表面積  $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、残存塩酸分が約 30ppm の非晶質シリカ 2  
kg/h と、ジメチルジクロロシラン 0.4kg/h とを混合し、反応温度  $480^\circ\text{C}$  で反応させ  
20 て疎水性シリカ微粉末を調製した。反応は流動床型反応槽を用いて行った。ジメチルジ  
クロロシラン(DDS)およびキャリアーの窒素ガスを吹き込み、ガス流速を  $45\text{ cm/se}$



c、ガス流動速度を3.9 cm/secに調整した。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表1に示した。

〔実施例2〕

- 5 気相法で製造された比表面積300 m<sup>2</sup>/g、残存塩酸分が50 ppmの非晶質シリカを使用し、ジメチルジクロロシランを0.6 kg/hとした以外は実施例1と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表1に示した。

10 〔実施例3〕

処理剤をオクタメチルテトラシクロシロキサン(D4)を用いた以外は実施例1と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表1に示した。

15 〔実施例4〕

実施例2において、処理剤をオクタメチルテトラシクロシロキサン(D4)を用いた以外は実施例2と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表1に示した。

20 〔比較例1〕

実施例2において流動用の不活性ガス(窒素ガス)量を1/10に減らし、ガス流動速

度を 1.6 cm/sec とした以外は実施例 1 と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表 1 に示した。

〔比較例 2〕

- 5      実施例 2 において、ジメチルジクロロシランのガス速度を 2.1 cm/sec に調整した以外は実施例 2 と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表 1 に示した。

〔比較例 3〕

- 10      実施例 2 において、残存塩酸分が 140 ppm のシリカ粉末を使用した以外は実施例 2 と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表 1 に示した。

〔比較例 4〕

- 15      実施例 3 において、流動用の不活性ガス(窒素ガス)量を 1/10 に減らし、ガス流動速度を 1.5 cm/sec とした以外は実施例 3 と同様の条件で疎水化処理を行った。製造した疎水性シリカ微粉末について有機基分解率、生成カーボン量、疎水化度、摩擦帯電量、アルコール分散液の透過率、分散液の外観を疎水化条件と共に表 1 に示した。

- 20      表 1 に示すように、本発明の実施例 1 ～ 4 のシリカ微粉末は何れも疎水化度が 56 % 以上でありながら、粉末表面の有機基分解率が 6 % 以下、生成カーボン量が 2 % 以下であって、摩擦帯電量が  $-543 \mu\text{C/g}$  より大きく、アルコール分散液の透過率が 42 %

以上であり、この分散液の外観も良好である。一方、比較例1～4のシリカ微粉末は実施例に比べて粉末表面の有機基分解率が高く、摩擦帯電量およびアルコール分散液の透過率が低く、この分散液の外観も不良である。

5 表 1

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
原料のシリカ粉末 (m <sup>2</sup> /g)	200	300	200	300	300	300	300	200
有機珪素化合物(疎水化剤)	DDS	DDS	D4	D4	DDS	DDS	DDS	D4
反応槽内ガス流動速度 (cm/s)	3.9	3.9	3.7	3.8	1.6	3.9	3.9	1.5
ガス速度(cm/s)	8.5	9.5	8.5	9.5	9.5	4.2	9.5	8.5
残存塩酸量 (ppm)	30	50	30	50	40	50	140	30
処理後の比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	172	242	165	237	229	232	267	172
表面有機基分解率(%)	4	5	5	6	16	5	3	18
処理シリカカーボン量(%)	1.4	1.9	1.4	2	2	2	1.7	1.5
疎水化度(%)	58	56	58	58	59	57	47	58
摩擦帯電量 (μC/g)	-543	-624	-558	-606	-490	-422	-341	-488
アルコール分散液透過率(%)	46	55	42	53	39	34	59	30
分散液外観	良	良	良	良	悪	悪	良	悪

### 産業上の利用可能性

本発明の高分散性疎水性シリカ微粉末は、接着剤や塗料などの粘度調整用充填剤、天然ゴムや合成ゴムおよびエンジニアプラスチックなどの補強性充填剤、樹脂フィルムのプロッキング防止用充填剤、電子写真用トナーや粉体塗料などの流動性改善剤として

5 好適である。

## 請 求 の 範 囲

1. 疎水化された微細なシリカ粉体であつて、疎水化度が50%以上、鉄粉に対する摩擦帯電量が $-500\mu\text{C/g}$ より大きく、粉体表面の有機基の分解率が15%以下であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末。
- 5 2. 5%アルコール分散液の透過率が40%以上である請求の範囲第1項の高分散性疎水性シリカ微粉末。
3. BET比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上であつて、残存塩酸量が100ppm以下の気相法で合成された微細なシリカ粉体を疎水化してなる請求の範囲第1項または第2項の高分散性疎水性シリカ微粉末。
- 10 4. 請求の範囲第1項～第3項の何れかに記載する高分散性疎水性シリカ微粉末を製造する方法であつて、疎水化处理の際に、流動床型反応槽内で揮発性の有機珪素化合物からなる疎水化剤がガス状でシリカ微粉末と混合され、その混合時のガス流速が $5.0\text{cm/sec}$ 以上であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末の製造方法。
- 15 5. 請求の範囲第1項～第3項の何れかに記載する高分散性疎水性シリカ微粉末を製造する方法であつて、疎水化处理の際に、流動床型反応槽内のガス流動速度が $3.0\text{cm/sec}$ 以上であることを特徴とする高分散性疎水性シリカ微粉末の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16807

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/18, C08K3/36, C09J11/04, C09D5/03, C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/00-33/193

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 799791 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORP.), 08 October, 1997 (08.10.97), Claims 1, 2, 12, 13; tables 3, 4 & JP 9-156906 A Claims 1, 6, 7; Par. No. [0050] & JP 9-156907 A Claims 1, 5, 6; Par. No. [0046] & US 6265126 B1	1, 2 3
X Y	US 3924029 A (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER- SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER), 02 December, 1975 (02.12.75), Claim 1; EXAMPLE (Family: none)	1-5 3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 April, 2004 (06.04.04)Date of mailing of the international search report  
20 April, 2004 (20.04.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C 0 1 B 3 3 / 1 8, C 0 8 K 3 / 3 6, C 0 9 J 1 1 / 0 4, C 0 9 D 5 / 0 3,  
C 0 9 D 7 / 1 2

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 4 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 7 9 9 7 9 1 A 1 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 1 9 9 7. 1 0. 0 8, 請求項 1, 請求項 2, 請求項 1 2, 請求項 1 3, Table 3, Table 4 & JP 9 - 1 5 6 9 0 6 A, 請求項 1, 請求項 6, 請求項 7, 【0 0 5 0】 & JP 9 - 1 5 6 9 0 7 A, 請求項 1, 請求項 5, 請求項 6, 【0 0 4 6】 & US 6 2 6 5 1 2 6 B 1	1, 2 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 4 . 2 0 0 4

国際調査報告の発送日

2 0 . 4 . 2 0 0 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4 G

3 1 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 3 9 2 4 0 2 9 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER) 1 9 7 5 . 1 2 . 0 2 , 請求項 1 , EXAMPLE (ファミリーなし)	1 - 5 3